

PAT-NO: JP404093648A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04093648 A
TITLE: GAS CHROMATOGRAPH
PUBN-DATE: March 26, 1992

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MUTO, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
YAMATAKE HONEYWELL CO LTD N/A

APPL-NO: JP02205062
APPL-DATE: August 3, 1990

INT-CL (IPC): G01N027/18, G01N030/66

US-CL-CURRENT: 73/23.35

ABSTRACT:

PURPOSE: To realize high sensitivity and service life long at the same time by installing a chip-form microdiaphragm sensor being constituted from a film heater on a substrate, and detecting any variation in the heater's resistance value being produced by heat conductivity in each gas component.

CONSTITUTION: In a microdiaphragm sensor 21, since its pattern form is very small and thin, a heat time constant is very small as little as to such an extent of several ms or so. Accordingly, a current being fed to a film heater 22 of the microdiaphragm sensor 21 from a constant voltage diode 11 is intermitted by a switch 13 into a pulse current through which the film heater 22 is driven, thus a resistance value of this film heater 22 is varied according to heat conductivity in each gas component to be separated by a column, and this varied value is detectable as a voltage (v) of a detector 15. With this constitution, a span of total time in a high temperature state of the film heater 22 is reducible.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-93648

⑮ Int. Cl.⁵

G 01 N 27/18
30/66

識別記号

庁内整理番号

7370-2J
7621-2J

⑬ 公開 平成4年(1992)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ガスクロマトグラフ

⑯ 特 願 平2-205062

⑰ 出 願 平2(1990)8月3日

⑱ 発 明 者 武 藤 裕 行 東京都大田区西六郷4丁目28番1号 山武ハネウエル株式会社蒲田工場内

⑲ 出 願 人 山武ハネウエル株式会社 東京都渋谷区渋谷2丁目12番19号

⑳ 代 理 人 弁理士・山川 政樹 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

ガスクロマトグラフ

2. 特許請求の範囲

キャリアガスによって移送されるサンプルガスをカラムに導いて各ガス成分に分離し、これを熱伝導度検出器で検出して分析を行うガスクロマトグラフにおいて、前記熱伝導度検出器は基板上に薄膜のヒータから構成されるマイクロダイヤフラムセンサから成り、該マイクロダイヤフラムセンサの薄膜ヒータに一定の電流を供給してそれを駆動する直流電源と、該直流電源より前記マイクロダイヤフラムセンサへ供給する電流を所定のサンプリング周期に従って断続するスイッチ手段と、前記薄膜ヒータに流れる断続電流により加熱して前記ガス成分の熱伝導度によって生じる該薄膜ヒータの抵抗値の変化を出力電圧として検出する検出回路とを備えたことを特徴とするガスクロマトグラフ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、キャリアガスによって移送されるサンプルガスをカラムに導いて各ガス成分に分離し、これを熱伝導度検出器で検出して分析を行うガスクロマトグラフに関し、特にその熱伝導度検出器の駆動回路に関するものである。

(従来の技術)

石油化学プロセスや鉄鋼プロセスなどにおいてプロセスガスの成分分析を行い、その分析結果に基づいて各プロセス工程を監視したり各種制御を行ったりするための検出装置としてガスクロマトグラフが従来から一般に用いられている。

第5図はこの種のガスクロマトグラフの基本的構成を示す図で、恒温槽を形成し所定温度に保持されるアナライザ本体1、このアナライザ本体1内に配置されたサンプルバルブ2、カラム3および検出器4、計量管5、ヘリウム等の不活性ガスからなるキャリアガスCGを所定圧に減圧する減圧弁6等を備え、測定時にサンプルバルブ2に流路を実線の状態から破線の状態に切替えることに

より、計量管5によって分取した測定すべきサンプルガスSGをキャリアガスCGによってカラム3内に送り込むようにしている。カラム3にはサンプルガスSGに応じて異なるが、活性炭、活性アルミナ、モレキュラーシーブ等の粒度を揃えた粉末が固定相として充填されており、この固定相とサンプルガスSG中の各ガス成分との吸着性と分配係数の差異に基づく移動速度の差を利用して、各ガス成分を相互に分離し、これを熱伝導度検出器等の検出器4によって検出し電気信号に変換する。この電気信号はガス成分濃度に比例し、これをコントローラ7により波形処理したり記録紙に記録する。

一方、非測定にはサンプルバルブ2の流路を実線図示の状態に切替えることにより、キャリアガスCGをカラム3および検出器4へ導いている。

ところで、このようなガスクロマトグラフにおいて熱伝導度検出器（以下TCDセンサという）としてはフィラメントやサーミスタが使用されている。この種のセンサは定電流で駆動し、熱伝導

度の変化が抵抗値の変化となるため、出力が電圧として取り出せることになる。

また、TCDセンサとしてマイクロダイヤフラムセンサを用いる方法がある。このマイクロダイヤフラムセンサは、半導体製造プロセスを用いてシリコン等の基板上にミクロンオーダーで微細な機械的構造を形成したもので、パターン形状が非常に小さいため、スペースファクターが良い、TCD検出器のデットスペースを小さくできる、熱時定数が小さい等の利点がある。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、かかるマイクロダイヤフラムセンサを用いたガスクロマトグラフでは、感度を上げるために印加電流（または電力）を大きくするとマイクロダイヤフラムセンサは高温（4mAで250℃）になるため、センサの寿命が著しく短くなるという問題があった。

本発明は以上の点に鑑み、かかる従来の問題点を解消するためになされたもので、マイクロダイヤフラムセンサをTCDセンサとして用いて高感

度と長寿命を同時に実現可能にしたガスクロマトグラフを提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

上記の目的を達成するため、本発明のガスクロマトグラフは、基板上に薄膜のヒータから構成されるチップ状のマイクロダイヤフラムセンサを用い、該マイクロダイヤフラムセンサの薄膜ヒータに一定の電流を供給してそれを駆動する直流電源と、該直流電源より前記マイクロダイヤフラムセンサへ供給する電流を所定のサンプリング周期に従って断続するスイッチ手段を設け、前記薄膜ヒータに流れる断続電流により加熱して各ガス成分の熱伝導度によって生じる該薄膜ヒータの抵抗値の変化を出力電圧として検出するようにしたものである。

（作用）

本発明においては、マイクロダイヤフラムセンサに供給する電流を所定のサンプリング周期によって断続することにより、マイクロダイヤフラムセンサが高温になっている時間のトータルを減ら

すことができ、そのセンサの寿命を延ばすことができる。

（実施例）

以下、本発明を図面に示す実施例に基づいて詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例によるマイクロダイヤフラムセンサ駆動回路の回路構成図である。同図において、11は+5Vの電源電圧V₊に対して抵抗12を介して直列に接続された定電圧ダイオードであり、このダイオード11の端子電圧はFET等のスイッチ13を通してオペアンプからなるバッファ14に入力されており、その出力電流がセンサ検出回路15に入力されている。このセンサ検出回路15は、入力抵抗16と、非反転入力が接地されたオペアンプ17と、オペアンプ17の反転入力と出力側との間に挿入された後述するマイクロダイヤフラムセンサ21から構成され、その入力抵抗16に流れる電流iをオペアンプ17の反転入力側に入力して、その出力側よりマイクロダイヤフラムセンサ21を構成する薄膜

ヒータ22の抵抗値の変化に応じた電圧を出力として検出するものとなっている。この場合、スイッチ13は予め決められたサンプリング周期のバルスSPによってオン、オフ動作する。なお、図中18は抵抗である。

第2図は前記マイクロダイヤフラムセンサ21の一例を示すパターン構造の概略平面図である。このマイクロダイヤフラムセンサ21は、通常の半導体製造プロセスを用いて、第2図に示すように単結晶シリコン基板20上の中央部にパーマロイなどからなる薄膜ヒータ22を熱伝導度素子として形成するとともに、該薄膜ヒータ22の両側に各々独立した上流側温度センサ23、下流側温度センサ24を流量検出素子として形成する。そして、このシリコン基板20上の表面にはエッチングのための多数の細いスリット25を設け、薄膜ヒータ22及び上流側温度センサ23、下流側温度センサ24の下側および周辺を、そのシリコン基板表面に設けた多数の細いスリット25を介して例えば水酸化カリウムのようなエッチング液

等の異方性エッチング方法によりエッチングすることにより空隙化して、断面形状が略逆台形状のパターンを持つ空隙部26を形成する。これにより、その空隙部26の上部には、シリコン基板20からダイヤフラム状に空間的に隔離され、その基板より薄膜ヒータ22及び上流側温度センサ23、下流側温度センサ24が熱的に絶縁されて支持されたダイヤフラム27が形成されている。なお、前記薄膜ヒータ22、各温度センサ23、24は窒化シリコンなどの保護膜によって被覆されているものである。第2図中符号28で示す矢印はガスの流れを示す。

このような構造のマイクロダイヤフラムセンサ21は、薄膜ヒータ22を所定の温度に加熱したうへ、該薄膜ヒータ22の抵抗値がガス成分の熱伝導度によつて変化するのを利用してそのガスの濃度を検出できる。また、薄膜ヒータ22を加熱した状態で、測定ガスの流れがあると上流側温度センサ23は冷却されて抵抗値が減るのに対し、下流側温度センサ24は加熱されて抵抗値が増加す

るのを利用してその差から流量を検出することもできる。

このように上記実施例によると、マイクロダイヤフラムセンサ21はパターン形状が非常に小さく、しかも薄いため、従来のフィラントやサーミスタセンサに比べ熱時定数が数ms程度ときわめて小さい。このため、定電圧ダイオード11よりマイクロダイヤフラムセンサ21の薄膜ヒータ22へ供給する電流をスイッチ13で断続して、第3図に示すようにパルス状の電流*i*とし、このパルス電流によって前記薄膜ヒータ22を駆動することにより、この薄膜ヒータ22の抵抗値はカラム3(第5図参照)によって分離される各ガス成分の熱伝導度に応じて変化し、これを検出回路15で電圧*v*として検出できる。

このとき、スイッチ13の動作タイミングつまりサンプリング周期*T_s*はガスクロマトグラフにおけるサンプリング周期(通常20ms~100ms程度)に合わせてマイクロダイヤフラムセンサ21へ供給する電流のオン、オフを繰り返す。

これにより、第4図に示すような或る成分ガスのクロマトグラフィを想定したとき、検出回路15から得られる出力電圧*v*の値は離散的な波形Iになる。これに対し、従来による定電流駆動のときの出力電圧の値は連続的な波形IIとなる。その結果、マイクロダイヤフラムセンサ21の薄膜ヒータ22の高温状態のトータル時間を減らすことができる。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、TCDセンサとしてマイクロダイヤフラムセンサを用い、このマイクロダイヤフラムセンサに流す電流を断続的にオン、オフさせてパルス駆動するようにしたので、マイクロダイヤフラムセンサが高温になっている時間のトータルを減らすことにより、そのセンサの長寿命化がはかれ、ガスクロマトグラフの信頼性向上に優れた効果がある。

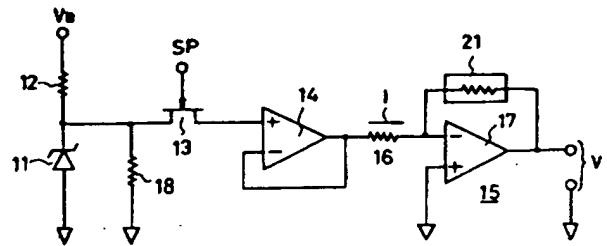
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例によるマイクロダイヤフラムセンサ駆動回路の回路構成図、第2図は

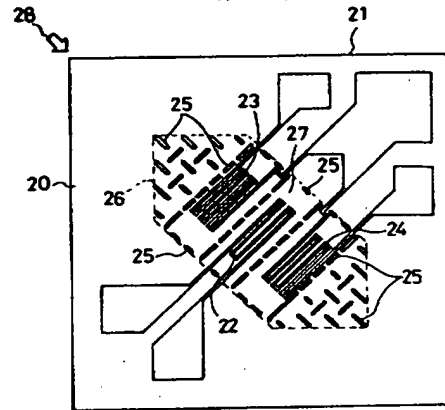
第1図のマイクロダイヤフラムセンサのバターン構造の一例を示す概略平面図、第3図(a)及び(b)は上記実施例の動作説明に供する説明図、第4図は或る成分ガスのクロマトグラフィにおいて本発明と従来例とを比較して表した出力電圧の波形を示す図、第5図はガスクロマトグラフの基本的構成図である。

11・・・定電圧ダイード、13・・・スイッチ、14・・・バッファ、15・・・センサ検出回路、21・・・マイクロダイヤフラムセンサ、22・・・薄膜ヒータ。

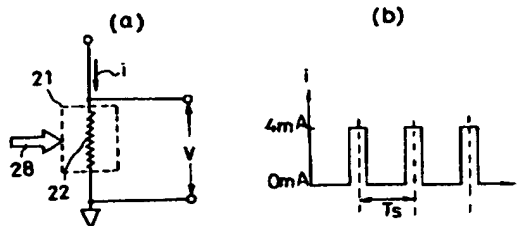
第1図



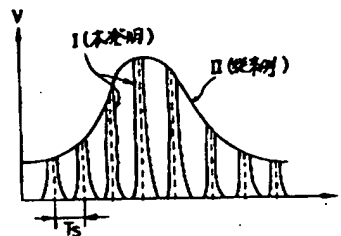
第2図



第3図



第4図



第5図

